PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-312683

(43)Date of publication of application : 09.11.1999

(51)Int.Cl. H01L 21/322
C30B 15/04
C30B 29/06

(21)Application number : 10-134355

(22)Date of filing : 28.04.1998

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(72)Inventor : NINOMIYA MASAHARU

(54) MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR SINGLE-CRYSTAL SILICON

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize a method of manufacturing a semiconductor single-crystal silicon ingot, which is reduced in dispersion of segregation in carbon concentration in the direction of a growth axis, without being accompanied by contamination of heavy metal or the like.

SOLUTION: When a single-crystal silicon which is doped with carbon through a Czochralski method is manufactured, carbon of high purity is measured and introduced into a silicon capsule-like vessel, a wafer with a carbon film grown on it in a vapor phase is introduced, a wafer where organic solvent which contains carbon particles is applied and which is baked and is introduced, or a polycrystalline silicon which contains a prescribed amount of carbon is introduced, and as a result of which carbon required as impurities for improving IG effects of a crystal can be introduced into a single crystal as high in concentration as required.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(20)

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12) **公開特許公報（Ａ）**　(11)特許出願公開番号

特開平11－312683

(43)公開日　平成11年(1999)11月９日

(51)Int.Cl.[6]		識別記号	FI		
Ｈ０１Ｌ	21/322		Ｈ０１Ｌ	21/322	Ｙ
Ｃ３０Ｂ	15/04		Ｃ３０Ｂ	15/04	
	29/06	５０２		29/06	５０２Ａ

審査請求　未請求　請求項の数５　ＦＤ　（全　５　頁）

(21)出願番号　特願平10－134355

(22)出願日　平成10年(1998)４月28日

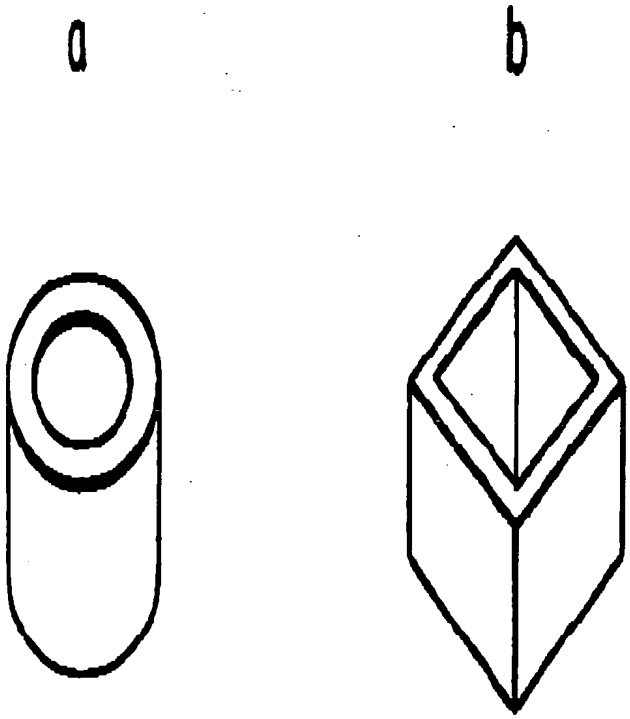
(71)出願人　000002118
住友金属工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜４丁目５番33号

(72)発明者　二宮　正晴
佐賀県杵島郡江北町大字上小田2201番地
住友シチックス株式会社内

(74)代理人　弁理士　押田　良久

(54)【発明の名称】　半導体単結晶シリコンの製造方法

(57)【要約】
【課題】　重金属等の汚染を伴うことなく、成長軸方向にカーボン濃度の偏析のバラツキ幅を低減した単結晶シリコンインゴットを得ることが可能な半導体単結晶シリコンの製造方法の提供。
【解決手段】　チョクラルスキー法にてＣドープした単結晶シリコンを製造する際に、高純度カーボンをシリコン製のカプセル状容器に計量して投入する、ウェーハにカーボンを気相成膜して投入する、ウェーハにカーボン粒子を含む有機溶剤を塗布しベーキングして投入する、カーボンを所定量含有させた多結晶シリコンを投入することにより、結晶のＩＧ効果を向上させる不純物として必要なカーボンを単結晶中に狙い通りの濃度で添加することが可能。



【特許請求の範囲】
【請求項１】　チョクラルスキー法にてＣドープした単結晶シリコンを製造する方法において、高純度カーボン粉末をシリコン製のカプセル状容器に計量投入し、カプセル容器をるつぼへ投入する半導体単結晶シリコンの製造方法。
【請求項２】　チョクラルスキー法にてＣドープした単結晶シリコンを製造する方法において、半導体シリコンの多結晶又は単結晶薄板に、高純度カーボン粉末を分散した有機溶剤を塗布し、１００℃以上でベーキングした半導体シリコン薄板をるつぼへ投入する半導体単結晶シリコンの製造方法。
【請求項３】　チョクラルスキー法にてＣドープした単結晶シリコンを製造する方法において、表面に高純度カーボンを所要厚みに成膜した半導体シリコンの多結晶又は単結晶薄板を、るつぼへ投入する半導体単結晶シリコンの製造方法。
【請求項４】　チョクラルスキー法にてＣドープした単結晶シリコンを製造する方法において、高純度カーボンを３ｐｐｍａ以上含む高純度多結晶シリコンをるつぼへ投入する半導体単結晶シリコンの製造方法。
【請求項５】　請求項１から請求項４のいずれかにおいて、高純度カーボンが純度９９．９９９５％以上である半導体単結晶シリコンの製造方法。

【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】この発明は、ＵＬＳＩ、ＬＳＩ等の半導体デバイスに使用する半導体単結晶シリコンの製造方法の改良に係り、チョクラルスキー法において、高純度カーボンをシリコン製のカプセル状容器に計量して投入、シリコン板に所要量分だけ成膜して投入したり、カーボンを所定量含有させた多結晶シリコンを投入してカーボンドーピングを行うことにより、重金属等の汚染を伴うことなく、成長軸方向のカーボン濃度のばらつきを低減した単結晶シリコンインゴットを得る半導体単結晶シリコンの製造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】チョクラルスキー法による単結晶シリコンインゴットの引き上げ装置は種々提案（特開昭６１－６８３８９、特開平２－９７４７８）されている。いずれも石英るつぼに原料となる多結晶シリコンとＢ、Ｐ、Ｓｂ、Ａｓ等の電気特性を決める不純物を含んだドーピング材料と所定量の純度９９．９９９５％以上のカーボン粉末とを投入し、シリコンの融点以上の温度にて加熱し融液化した後に種結晶を融液に浸けて結晶引き上げを行っている。
【０００３】添加するカーボン粉末は、所定量を電子天秤（分解能０．１ｍｇ）で測定した後にポリエチレン等のプラスチック袋に保管し、上記の原料仕込みの時に保管袋より石英るつぼに投入していた。
【０００４】しかしながら、必要なカーボン粉末量は高々１００ｍｇ程度の微量である。従って、上記のような添加方法では、カーボン粉末が保管袋内に付着したり気流で飛散したりして、狙いの添加量を投入することが困難であった。
【０００５】また、１ｍｍ角のカーボン材を作成して添加する方法もあるが、原料溶融中にカーボンが融解せずに粒状で残存することがあり、単結晶育成に支障を来していた。
【０００６】
【発明が解決しようとする課題】例えば、直径２００ｍｍの単結晶シリコンを引き上げる場合の例を示すと、単結晶シリコンインゴットは、直径２０６ｍｍで直胴部１０００ｍｍ、原料総重量１３０ｋｇとなる。一般に、従来法によるカーボンドーピングは、単結晶シリコンインゴットの成長方向で偏析が認められる。
【０００７】ここで、引き上げた単結晶シリコンインゴットの成長軸方向のカーボン濃度をみると、図１、図２に示すごとく、成長方向で偏析が認められる。インゴットトップ部のカーボン濃度が１×１０16ａｔｏｍｓ／ｃ．ｃ．となるように設定すると、図１に示すごとく、カーボン重量１３０ｍｇが必要である。また、トップにて２×１０16ａｔｏｍｓ／ｃ．ｃ．を狙うには、図２に示すごとく、カーボン重量２６０ｍｇが必要である。
【０００８】ところが、図１に示すごとく、インゴットのトップ側でカーボン濃度１×１０16ａｔｏｍｓ／ｃ．ｃ．を狙った場合には、ボトム側で７×１０16ａｔｏｍｓ／ｃ．ｃ．となる。すなわち、ボトム側の濃度は、偏析によりトップ側の７倍となる。従って、カーボン粉末の添加量がばらつくと、ボトム側でばらつきが大きく拡大されることが分かる。
【０００９】この発明は、チョクラルスキー法にてＣドープした単結晶シリコンを製造するに際し、従来のカーボン粉末の添加方法によると、単結晶シリコンインゴットの成長方向で偏析のばらつき幅が大きいという問題を解消し、重金属等の汚染を伴うことなく、成長軸方向にカーボン濃度の偏析のばらつき幅を低減した単結晶シリコンインゴットを得ることが可能な半導体単結晶シリコンの製造方法の提供を目的としている。
【００１０】
【課題を解決するための手段】発明者らは、成長軸方向にカーボン濃度が均一な単結晶シリコンインゴットを得ることを目的に、必要なカーボン量を精度良く添加できる方法について種々検討した結果、
１）高純度カーボンをシリコン製のカプセル状容器に計量して投入する、
２）ウェーハにカーボンを気相成膜して投入する、
３）ウェーハにカーボン粒子を含む有機溶剤を塗布しベーキングして投入する、
４）カーボンを所定量含有させた多結晶シリコンを投入

する、各方法のいずれかを採用してカーボンドーピングを行うと、必要なカーボン量を精度良く添加でき、成長軸方向のカーボン濃度の偏析のばらつき幅が少ない単結晶シリコンインゴットが得られることを知見し、この発明を完成した。

【００１１】この発明は、カーボンドーピングに際して、原料と同じ品質レベルの多結晶シリコンをキャリアとして介在させて正確な量を確実にドーピングするもので、上記の１）～４）の各手段のいずれも重金属等の汚染を伴うことなく、所定量の高純度カーボンをドーピングすることが可能で、成長軸方向のカーボン濃度の偏析のばらつき幅改善が可能である。

【００１２】

【発明の実施の形態】この発明において、シリコンのカプセルを用いる方法は、例えば、高純度シリコンよりなる重量５ｇ程度となるように作製した図３ａに示すごとき円筒形カプセルや同ｂに示すごとき直方体カプセルを用いて、カーボン粉末の重量測定時の容器として使用するだけでなく、そのまま重量測定後の保管容器として利用してかつ原料仕込み時にカプセルのまま仕込むことにより、従来のごとく投入時にカーボン粉末が飛散したりして減量しないため、所定量のカーボン粉末を確実に添加することができ、成長軸方向のカーボン濃度の偏析のばらつき幅の改善が可能である。

【００１３】シリコンカプセルは、チョクラルスキー法で引き上げる原料のポリシリコンと同一純度シリコンで作成することによって、石英るつぼへ投入後溶解してもシリコン融液を汚染させることはない。また、カプセル形状は容器内へカーボン粉末を挿入、重量測定、一時保管可能であればいずれの形状でも採用できる。

【００１４】この発明において、シリコンウェーハにカーボンを蒸着する方法は、例えば、重量が既知の半導体シリコンウェーハに、高純度のカーボン膜を蒸着やスパッタリングなど気相成膜法にて形成する。必要なカーボン量は、例えばスパッタリング前後の重量変化より求める。

【００１５】また、所定のウェーハ直径を設定し、スパッタリングの条件を一定にして、スパッタリング時間を変化させて必要なカーボン量を得る校正データを作成しておくことにより、ドーピングに必要なカーボン量は、スパッタリング時間で調整することができる。したがって、いずれの気相成膜法であってもドーピングに必要なカーボン量がシリコンウェーハに成膜されていれば、この発明に利用できる。

【００１６】この発明において、半導体ウェーハにカーボン粒子を含む有機溶剤を塗布しベーキングする方法は、カーボン微粒子を重量%で２０～５０%含んだ塗布液を有機溶剤を用いて作製してこれを塗布後、有機溶剤が蒸発する温度にて加熱してウェーハ表面のカーボンの被膜を形成する。ドーピングに必要なカーボン量の設定は、例えば半導体ウェーハの塗布した被膜のカーボン含有量にて行うが、溶剤中のカーボン量とベーキング後の膜厚及びベーキング後の増加重量より算出できる。

【００１７】使用する有機溶剤は、デバイス製造工程で拡散用塗布材として一般的に使用されている溶剤に準じたものとし、例えば、拡散工程でボロン、リン、砒素、アンチモンを拡散源として使用される塗布材に使用される有機溶剤のキシレン、トリエタン、トルエン等がある。また、ベーキング温度は採用した有機溶剤に応じて、それが蒸発するに十分な温度、時間を設定する必要がある。

【００１８】この発明において、カーボンを含んだポリシリコンを投入する方法は、ポリシリコンを厚さ１０mm以下の薄板とし、例えば、酸エッチング処理した後、赤外吸収法にてカーボン濃度５ｐｐｍａ以上を含むポリシリコンを用意して、投入する。

【００１９】原料の総重量とカーボン濃度値を基に、カーボン濃度が既知のポリシリコンの必要量を算出する。例えば、直径２００mmで厚み１０mm、カーボン濃度５ｐｐｍａの場合、含まれるカーボン量は３６１ｍｇとなる。ポリシリコンの重量測定レンジは０．５ｇの再現性があればよい。

【００２０】

【実施例】実施例１

直径２００mm単結晶の引き上げを行うに際し、下記の種々のカーボン添加方法にて、結晶引き上げを１０回行い単結晶シリコン中のカーボン濃度のばらつきを測定し、表１、表２に示す。引き上げ条件は、原料総重量１３０ｋｇ、直径２０６mmで直胴部１４５０mm長さに引上げ、Ｐ型比抵抗１０Ω・ｃｍ、カーボン濃度がインゴットトップにて１×１０16ａｔｏｍｓ／ｃ．ｃ．となるように狙い、１３０ｍｇのカーボン投入を行った。

【００２１】従来法として、添加するカーボン粉末を電子天秤（分解能０．１ｍｇ）で測定した後にポリエチレン袋に保管し、上記の原料仕込みの時に保管袋より石英るつぼに投入した。

【００２２】図１ａに示す円筒状の重量５ｇのポリシリコンカプセルを作製して、カプセル内にカーボン粉末を秤量して、原料仕込みの時にカプセルごと石英るつぼに投入した。

【００２３】１００mmウェーハにスパッタリングでカーボン膜を成膜した。スパッタリングにより形成されるカーボン膜のカーボン含有率は、蒸着前後の重量変化とカーボン膜厚からスパッタリング時間を決定した。ここでは比重は２．１とした。従って膜厚は７８．８μm必要となった。時間を設定して１０回分の蒸着済みウェーハを作成し、原料仕込みの時に石英るつぼに投入した。

【００２４】純度９９．９９５%以上のカーボン微粒子を重量%で３５%含んだ塗布液を有機溶剤にキシレンを用いて作製した。これを塗布後、有機溶剤が蒸発する温

度にて加熱しウェーハ表面のカーボンの被膜を形成した。カーボン含有量の３５％塗布液を５０μmの膜厚になるように形成したところ、ベーキング後の膜中のカーボン量は２４７mgであった。そこで、カーボン含有量１３０mgとするために膜厚を２６μmに調整してウェーハを作製し、原料仕込みの時に石英るつぼに投入した。

【００２５】カーボンを含む直径１５０mmで厚さ５～１０mmのポリシリコン板を用意した。ポリシリコン板は薄板状に切断された後、片面当たり２００μm以上の取り代で酸エッチング処理した。このポリシリコン板を赤外吸収法法で直径方向に９点カーボン濃度を測定した。これを基にポリシリコン薄板の平均カーボン濃度を算出した。カーボン含有量が３５ｐｐｍａのポリシリコンを３７１４．３ｇ計量した。原料総重量が１３０ｋｇとなるようにカーボンを含まないポリシリコン量を調整した。

【００２６】表１に示すようにこの発明によるカーボンドープ方法を採用することにより、単結晶シリコン中のカーボン濃度の狙い値に対する誤差を従来法の半分以下に低減する低減することが可能である。

【００２７】

【表１】

a：ばらつき幅

実施例 (×10¹⁶atoms/cc)		結晶位置(mm) 0	200	400	600	800	1000	1200	1450
従来法	ave	0.95	1.07	1.227	1.441	1.753	2.246	3.159	6.736
	a	0.07							0.49
カプセル	ave	0.97	1.092	1.2532	1.4715	1.7897	2.2931	3.2253	6.8773
	a	0.03							0.21
蒸着	ave	0.98	1.1035	1.2662	1.4867	1.8081	2.3167	3.2585	6.9482
	a	0.03							0.21
塗布	ave	1.0	1.126	1.292	1.517	1.845	2.364	3.325	7.09
	a	0.04	0.045	0.0517	0.061	0.0738	0.0946	0.133	0.28
含浸	ave	1.00	1.126	1.292	1.517	1.845	2.364	3.325	7.09
	a	0.02	0.023	0.026	0.030	0.0369	0.0473	0.0665	0.14

【００２８】実施例２

実施例１において、カーボン添加により引き上げた単結晶に鉄等の重金属を持ち込むか否かを評価するために、引き上げた単結晶より表２に示す各単結晶部位よりウェーハを切り出し、鏡面加工した後にＤＬＴＳ及びｗｆ－τの測定を実施した。表２より、この発明による各カーボン添加方法はいずれも、従来法と同等以上の清浄度が確保出できることが明らかである。

【００２９】

【表２】

実施例		結晶位置(mm) 0	200	400	600	800	1000	1200	1250
従来法	DLTSによるFe濃度(atoms/cc)	NA	←	←	←	←	←	←	2×10¹⁰
	発生ライフタイム(μsec)	410	←	←	←	←	400	350	250
カプセル	DLTSによるFe濃度(atoms/cc)	NA	←	←	←	←	←	←	1×10¹⁰
	発生ライフタイム(μsec)	400	←	←	←	←	400	350	300
蒸着	DLTSによるFe濃度(atoms/cc)	NA	←	←	←	←	←	←	←
	発生ライフタイム(μsec)	390	400	←	←	400	←	←	350
塗布	DLTSによるFe濃度(atoms/cc)	NA	←	←	←	←	←	←	←
	発生ライフタイム(μsec)	400	400	←	←	←	←	350	300
含浸	DLTSによるFe濃度(atoms/cc)	NA	←	←	←	←	←	←	1×10¹⁰
	発生ライフタイム(μsec)	430	400	←	←	←	←	←	350

【００３０】

【発明の効果】この発明は、チョクラルスキー法にてＣドープした単結晶シリコンを製造する際に、高純度カーボンをシリコン製のカプセル状容器に計量して投入する、ウェーハにカーボンを気相成膜して投入する、ウェーハにカーボン粒子を含む有機溶剤を塗布しベーキングして投入する、カーボンを所定量含有させた多結晶シリコンを投入することにより、結晶のＩＧ効果を向上させ

る不純物として必要なカーボンを単結晶中に狙い通りの濃度で添加することが可能で、結晶全体の不純物濃度ばらつきを低減でき、ウェーハでのＩＧ処理を高精度で実施できる。従って、この発明による基板をデバイス作成に使用することにより、ＩＧ効果のばらつきによる歩留低下を低減できる。

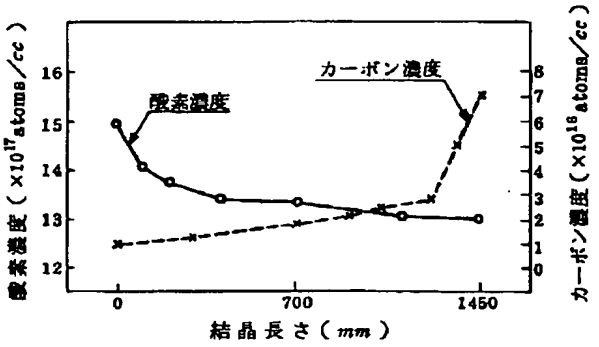
【図面の簡単な説明】

【図１】チョクラルスキー法により、インゴットトップ部のカーボン濃度が１×１０16ａｔｏｍｓ／ｃ．ｃ．となるようにカーボンドープした単結晶シリコンインゴットの結晶軸方向におけるカーボン濃度と酸素酸素濃度の分布を示すグラフである。

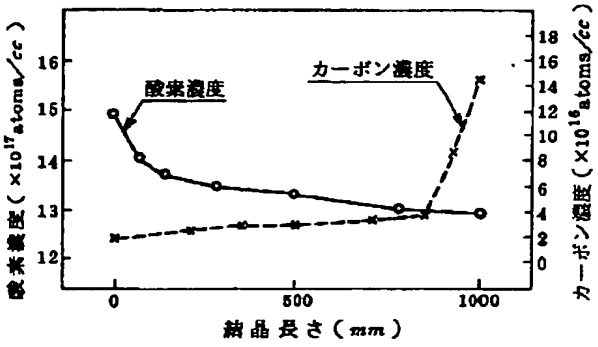
【図２】チョクラルスキー法により、インゴットトップ部のカーボン濃度が２×１０16ａｔｏｍｓ／ｃ．ｃ．となるようにカーボンドープした単結晶シリコンインゴットの結晶軸方向におけるカーボン濃度と酸素酸素濃度の分布を示すグラフである。

【図３】ａ．ｂはこの発明のシリコンカプセル形状例を示す斜視説明図である。

【図１】



【図２】



【図３】

